第20講

4　化学平衡

(4)　ルシャトリエの原理（平衡移動の法則）

反応が平衡状態にあるとき，平衡を支配する因子（温度・濃度・圧力）を変化させると，その影響を緩和する方向へ平衡が移動する。

例　$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$　$\Delta H = -92\,\mathrm{kJ}$

①温度を上げる→吸熱方向へ

②圧力を上げる→mol減少方向へ

③酸を加える（NH_3を取り除く）→NH_3増加方向へ

注：固体を含む気体の平衡の場合

固体の濃度は一定であり，気体の圧力にも無関係のため，固体を少量加えても平衡は移動しない。

☆今後扱っていく単元は，すべて平衡の絡むものばかりである。平衡定数の計算はきちんとクリアしておこう。

第20講　演習問題

9　以下の文章を読み，問いに答えよ。

窒素と水素からアンモニアを合成する反応は，下の式のように発熱反応であり，総物質量が減少する反応である。

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \quad \Delta H = -92\,\mathrm{kJ}$$

(1)　体積1.0Lの密閉容器中に窒素1.3molと水素2.9molを入れ，500℃に保ち平衡に達したとき，アンモニアは0.6mol生成していた。このときの反応の平衡定数K((L/mol)^2)を求めよ。

(2)　体積2.0Lの密閉容器中に窒素0.4mol，水素1.2mol，アンモニア2.2molを入れ，500℃で放置したとき，容器内のアンモニアの物質量は，増加する，減少する，変わらない，のいずれか。

10　次の反応が平衡状態にあるとき，(1)から(6)の操作を行うと，平衡はどうなるか。右に移動するときは「右」，左に移動するときは「左」，移動しないときには「×」で答えよ。ただし，固体の体積は無視できるものとする。また，(1)から(6)に表記した条件以外は一定に保たれているものとする。

$$CO_2 + C(固) \rightleftarrows 2CO \quad \Delta H = 150\,kJ$$

(1)　温度を上げる
(2)　圧力を加える
(3)　C(固)を少量加える
(4)　体積一定でArを加える
(5)　圧力一定でArを加える
(6)　触媒を加える

11　次の文を読み，問いに答えよ。

アンモニアは，無色で刺激臭をもつ気体である。工業的には，鉄を含む触媒を用いて，圧力3.0×10^7Pa付近，温度500℃付近で，水素と窒素から直接合成される。

図は，水素と窒素を3：1の物質量比で混合して平衡に達したときの，各温度における気体中に含まれるアンモニアの物質量百分率を表している。曲線(b)は，触媒を加えて圧力を3.0×10^7Paに保った場合の結果である。次の問いに答えよ。なお，気体はすべて理想気体と見なすこと。

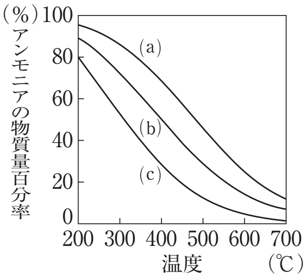

図　アンモニアの物質量百分率

(i)　図とルシャトリエの原理に基づいて考えると，アンモニアが生成する反応は発熱反応か，吸熱反応か。「発熱」，「吸熱」，「判断できない」のいずれかで答えよ。

(ii)　工業的なアンモニア合成の反応温度は500℃付近である。
図からわかるように低温でアンモニアの物質量百分率がより高くなるにもかかわらず，500℃付近で反応させるのはなぜか。理由を簡潔に記せ。

(iii)　触媒を加えて圧力を6.0×10^7Paに保った場合の平衡におけるアンモニアの物質量百分率の温度変化は，図の曲線(a)，(b)，(c)のうちいずれか，記号で記せ。

(iv)　触媒を加えず圧力を3.0×10^7Paに保った場合の平衡におけるアンモニアの物質量百分率の温度変化は，図の曲線(a)，(b)，(c)のうちいずれか，記号で記せ。

(v)　曲線(b)は537℃，3.0×10^7Paで20％の値をとる。このときアンモニアが1.0×10^5mol存在すれば，反応前の水素と窒素の混合気体の体積は，27℃，3.0×10^7Paで何m^{3}か，有効数字２桁で記せ。ただし，気体定数Rは8.3×10^3Pa・L/(mol・K)とする。

第20講　確認テスト

1　次の文章を読み，空欄Ａ～Ｄにあてはまる最も適した答えをそれぞれの解答群から選べ。気体はすべて理想気体として取り扱うものとする。

四酸化二窒素N_2O_4は，常温付近では次式のように二酸化窒素NO_2に一部解離して平衡を保っている。

$$N_2O_4(\text{気体}) \rightleftarrows 2NO_2(\text{気体})$$

いま，純粋なN_2O_4をピストン付きの気密容器にn(mol)入れて一定温度T(K)，一定圧力P(Pa)で放置した。その結果，容積がV(mL)になって平衡に達した。

(1)　N_2O_4は無色，NO_2は褐色の気体である。これらの混合気体の平衡がなりたっているとき，ピストンを固定して容積を一定に保ったまま温度を上げると混合気体の色が濃くなった。したがってN_2O_4からNO_2を生じる反応は［　A　］反応である。また，ピストンを押して容積を減少させることで混合気体の圧力を増した場合，容器内のNO_2の物質量は［　B　］。このとき［　A　］と［　B　］に入る語句の正しい組み合わせを下記の解答群から選べ。

ＡとＢの組み合わせの解答群

㋐　Ａ：発熱　Ｂ：減少する　　㋑　Ａ：発熱　Ｂ：増加する

㋒　Ａ：吸熱　Ｂ：減少する　　㋓　Ａ：吸熱　Ｂ：増加する

(2)　平衡を保っている容器内の混合気体について，温度を一定に保ったまま，容器の体積を変化させないようピストンを固定して，アルゴンガスを加えた。このときN_2O_4が解離する割合は［　C　］。一方，温度を一定に保ったまま，アルゴンガスを加えても容器内の混合気体の圧力が常に一定になるようにピストンを動かした場合，N_2O_4が解離する割合は［　D　］。このとき［　C　］と［　D　］に入る語句の組み合わせを下の解答群から選べ。

ＣとＤに入る組み合わせの解答群

㋐　Ｃ：大きくなる　Ｄ：変化しない　　㋑　Ｃ：変化しない　Ｄ：大きくなる

㋒　Ｃ：変化しない　Ｄ：小さくなる　　㋓　Ｃ：小さくなる　Ｄ：変化しない

第20講　演習問題

9

(1)　4.5×10^{-2} (L/mol)^2

(2)　減少する

10

(1)　右

(2)　左

(3)　×

(4)　×

(5)　右

(6)　×

11

(i)　発熱

(ii)　低温だと反応速度が小さく，平衡に達するまでに時間がかかるので，500℃付近にして反応速度を大きくするため。

(iii)　(a)

(iv)　(b)

(v)　50 m^3

第20講　確認テスト

1　(1)　ⓤ　　(2)　ⓘ

【解説】

(1)　温度を上げると，色が濃くなったことから，二酸化窒素が増加したことがわかる。すなわち平衡が右に移動している。

　ルシャトリエの原理より，温度を上げると，吸熱方向に平衡が移動するため，右向きが吸熱反応であることがわかる。

　また，ルシャトリエの原理より，圧力を上げるとmol減少方向，すなわち平衡が左へ移動するため，二酸化窒素は減少する。

(2)　体積一定でアルゴンを加えても，四酸化二窒素と二酸化窒素の条件は何も変わらないため，平衡は移動しない。よって四酸化二窒素の解離する割合は変わらない。

　圧力を一定に保ってアルゴンを加えると，四酸化二窒素と二酸化窒素の圧力が減少するため，平衡はmol増加方向すなわち右へ移動する。よって四酸化二窒素が解離する割合は大きくなる。